

SINTESIS DAN KARAKTERISASI FOTOKATALIS ZnO PADA ZEOLIT

Ika Oktavia Wulandari, Sri Wardhani*, Danar Purwonugroho

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: wardhani@ub.ac.id

ABSTRAK

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis fotokatalis ZnO yang terimpregnasi pada zeolit serta karakterisasi fotokatalis. Impregnasi ZnO dilakukan melalui penambahan zeolit ke dalam larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dengan konsentrasi 0,05 dan 0,1 M. Konsentrasi fotokatalis ZnO pada zeolit yang dihasilkan dari proses impregnasi adalah 0,75 dan 1,5 mmol ZnO/g zeolit. Hasil karakterisasi dengan *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) menunjukkan energi celah untuk katalis ZnO pada zeolit adalah 3,06 eV. Keberadaan ZnO pada zeolit ditunjukkan dengan puncak yang muncul pada bilangan gelombang 470,63 dan 941,26 cm^{-1} . Berdasarkan hasil karakterisasi dengan *Surface Area Analyzer* (SAA) diperoleh luas permukaan zeolit teraktivasi serta ZnO pada zeolit 0,75 dan 1,5 mmol ZnO/g zeolit masing-masing sebesar 113,689; 51,144; dan 46,289 m^2/g . Identifikasi kemampuan katalitik dilakukan melalui fotodegradasi zat warna *methylene blue*. Persen degradasi zat warna dengan penambahan 0,75 dan 1,5 mmol ZnO/g zeolit masing-masing sebesar 89,832 dan 78,286%.

Kata kunci : fotodegradasi, fotokatalis, *methylene blue*, zeolit, ZnO

ABSTRACT

The main purpose of this research were to synthesize ZnO impregnated in zeolite as well as its characteristics. Impregnation processes were conducted by adding zeolite onto $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solutions which has concentrations 0.05 and 0.1 M. Two concentrations generated here were 0.75 and 1.5 mmol ZnO/g zeolite. The band gap value known from *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) was 3.06 eV. In addition, the peak appeared at 470.63 and 941.26 cm^{-1} from FTIR spectra indicated that ZnO was impregnated onto zeolite successively. Furthermore, activated zeolite and zeolite impregnated with ZnO 0.75 and 1.5 mmol had 113.689; 51.144; and 46.289 m^2/g surface areas respectively. Here, the photocatalyst was also deployed to degrade methylene blue. The results showed that 0.75 and 1.5 mmol ZnO/g zeolite gave the highest percent degradation which is 89.832 and 78.26%.

Keywords : photodegradation, photocatalyst, *methylene blue*, zeolite, ZnO

PENDAHULUAN

Fotokatalis adalah suatu bahan yang mampu mempercepat laju reaksi oksidasi maupun reduksi melalui reaksi fotokimia serta bersifat semikonduktor. Semikonduktor jika terkena sinar UV atau sinar matahari dengan energi foton yang sama atau lebih besar dari energi eksitasi elektronnya ($h\nu \geq E_G$) akan membentuk elektron di pita konduksi dan *hole* di pita valensi. *Hole* di pita valensi dapat bereaksi dengan molekul air teradsorpsi di permukaan fotokatalis menghasilkan radikal hidroksil. Sedangkan elektron di pita konduksi dapat bereaksi dengan oksigen terlarut menghasilkan anion superoksida radikal. Radikal yang dihasilkan tersebut dapat mendegradasi senyawa organik [1].

Oksida logam ZnO merupakan salah satu bahan semikonduktor yang penting dalam peranannya sebagai fotokatalis dalam teknologi fotodegradasi. Peran ZnO sebagai fotokatalis bergantung pada beberapa faktor antara lain ukuran partikel, bentuk/morfologi, serta konsentrasi fotokatalis. Oksida logam ZnO memiliki energi celah yang hampir sama dengan TiO_2 , yaitu sebesar 3,2 eV. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa pengembangan semikonduktor pada suatu adsorben dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dalam proses degradasi senyawa organik maupun logam berat [2-3].

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui proses sintesis fotokatalis ZnO terimpregnasi pada zeolit, serta mengetahui karakteristik dari fotokatalis hasil sintesis ditinjau dari hasil analisis menggunakan instrumen DRS, FTIR, dan SAA. Pengujian aktivitas katalitik dari fotokatalis dilakukan dengan pengujian fotodegradasi menggunakan zat warna *methylene blue*.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu zeolit alam dari daerah Turen, Kabupaten Malang, akuades, AgNO_3 0,1 M, HCl (37%, $\rho = 1,19 \text{ g/mL}$), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zat warna *methylene blue* (Unichem), etanol 96% (v/v), larutan NH_3 21% (w/v). Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, cawan porselen, mortar, ayakan berukuran 120 dan 150 mesh, oven *Fischer scientific Isotemp* 655 F, desikator, tanur *Burnstead Thermolyne* 6000, neraca analitik *Ohaus*, *shaker Wiseshake SHO-2D*, kertas saring, *motor rotary Thermo Scientific*, dan instrumentasi spektronik *Genesys 20*, *Surface Area Analyzer Quantachrome NovaWin2*, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*, *Fourier Transform Infrared Shimadzu* 8400 S, lampu UV-Vis merk *Sankyo* 10 watt λ 352 nm.

Prosedur Penelitian

Preparasi dan Aktivasi Asam Zeolit

Zeolit alam sebanyak 100 gram digerus sampai halus menggunakan mortar dan diayak secara bertingkat dengan ayakan 120 dan 150 mesh. Zeolit yang tertinggal dalam ayakan 150 mesh kemudian dicuci dengan 600 mL akuades. Zeolit hasil pencucian disaring dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 110°C selama dua jam. Sebanyak 8 gram zeolit hasil pencucian ditambah dengan 75 mL HCl 0,4 M kemudian dikocok dengan *shaker* selama empat jam. Zeolit disaring dan dicuci dengan akuades hingga filtrat bebas ion Cl^- . Residu zeolit yang berada di kertas saring kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 110°C selama dua jam setelah itu ditimbang hingga diperoleh massa konstan.

Preparasi Larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Preparasi larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dilakukan dengan melarutkan padatan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan larutan etanol 96%, dan diencerkan dengan etanol dalam labu takar 100 mL. Larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dibuat dalam dua konsentrasi yaitu 0,05 dan 0,1 M.

Impregnasi Fotokatalis ZnO pada Zeolit

Zeolit teraktivasi sebanyak 3 gram ditambah dengan 45 mL larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ diaduk dengan *magnetic stirer* selama dua jam dan dibasakan (pH 8,5) dengan penambahan larutan NH_3 . Kemudian campuran dikeringkan dalam oven untuk menguapkan etanol. Setelah itu padatan disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Kemudian padatan dikeringkan dalam oven pada temperatur 110°C selama 12 jam. Setelah itu dikalsinasi selama 5 jam pada temperatur 500°C kemudian didinginkan dalam desikator selama 2 jam. Padatan fotokatalis ZnO terimpregnasi pada zeolit yang dihasilkan terdiri dari konsentrasi 0,75 dan 1,5 mmol ZnO/g zeolit.

Karakterisasi Fotokatalis ZnO pada Zeolit

Karakterisasi dilakukan dengan instrumen DRS, FTIR, dan SAA. Karakterisasi dengan DRS dan FTIR dilakukan pada sampel fotokatalis 0,75 mmol ZnO/g zeolit. Sedangkan karakterisasi dengan SAA dilakukan pada sampel zeolit teraktivasi serta ZnO pada zeolit 0,75 dan 1,5 mmol ZnO/g zeolit.

Uji Fotokatalitik

Sebanyak 25 mL larutan *methylene blue* 20 mg/L dengan pH 7 dimasukkan ke dalam dua gelas kimia 50 mL berbeda. Kemudian 50 mg fotokatalis ZnO pada zeolit dengan konsentrasi 0,75 dan 1,5 mmol ZnO/g zeolit ditambahkan ke dalam gelas kimia. Selanjutnya dilakukan fotodegradasi selama 60 menit di dalam reaktor UV. Setelah itu filtrat dipisahkan dari endapan dan diencerkan, kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrometri pada panjang gelombang 663 nm.

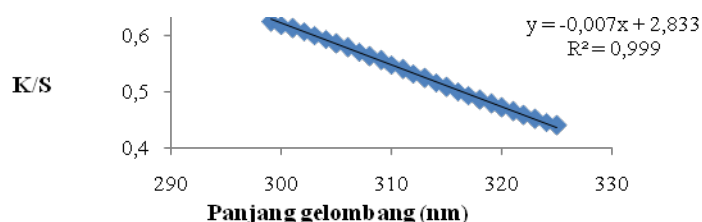
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Fotokatalis ZnO pada Zeolit

Karakterisasi Energi Celah (*band gap*) menggunakan DRS

Fotokatalis ZnO pada zeolit hasil sintesis dengan konsentrasi ZnO 0,75 mmol/g zeolit dikarakterisasi menggunakan spektroskopi UV-Vis *diffuse reflectance* yang diukur pada panjang gelombang 200-800 nm. Tujuan dari karakterisasi ini adalah untuk mengidentifikasi energi celah dari fotokatalis tersebut. Energi celah (E_g) merupakan energi yang dibutuhkan

untuk terjadinya proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga membentuk pasangan h_{pv}^{+} dan e_{pk}^{-} [4]. Energi celah fotokatalis dihitung dengan mengolah data yang diperoleh dari spektra UV-Vis *diffuse reflectance* menggunakan persamaan *Kubelka-Munk*. Hasil karakterisasi dengan DRS disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Grafik hubungan Panjang Gelombang terhadap Fungsi Reflektansi (K/S) ZnO terimpregnasi pada zeolit.

Dari persamaan garis $y=ax+b$ yang diperoleh, apabila diasumsikan nilai $y=0$, maka nilai x yang merupakan panjang gelombang tepi dapat dihitung. Dari hasil perhitungan, panjang gelombang tepi fotokatalis sebesar 404,714 nm. Panjang gelombang ini setara dengan energi sebesar 3,06 eV yang merupakan energi celah dari fotokatalis tersebut.

Dalam penelitian ini lampu UV sebagai sumber radiasi memiliki panjang gelombang 352 nm atau setara dengan energi sebesar 3,5 eV. Energi dari lampu UV yang lebih besar dari energi celah fotokatalis yang digunakan dapat menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Eksitasi terjadi akibat elektron menyerap energi lampu UV yang besarnya sama dengan energi celah dari bahan semikonduktor.

Karakterisasi Gugus Fungsional menggunakan Spektrofotometer FTIR

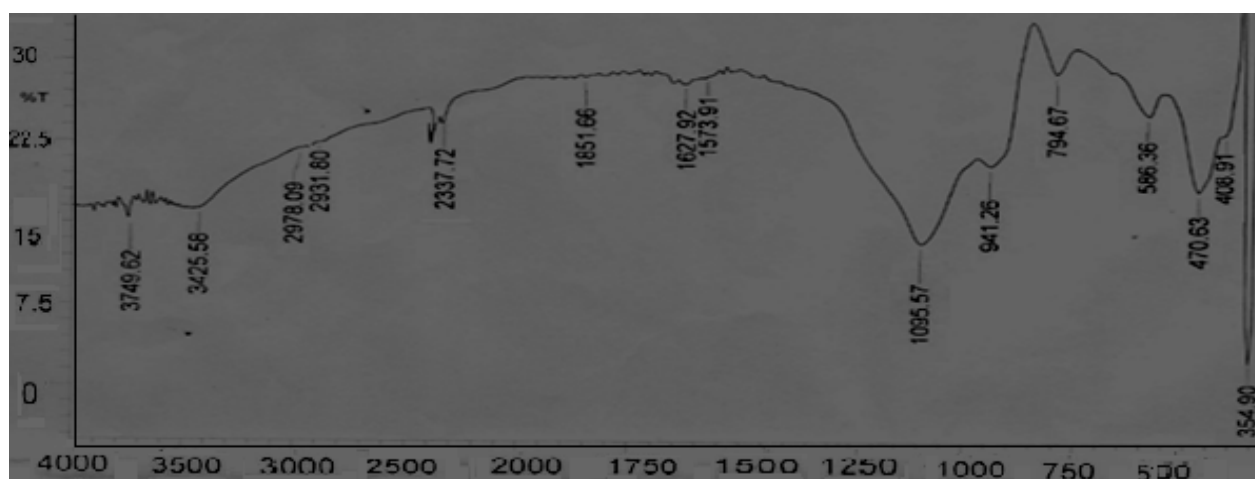
Fotokatalis dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam sampel fotokatalis. Tabel 1 dan Gambar 2 menunjukkan hasil analisis dengan FTIR pada sampel fotokatalis ZnO pada zeolit.

Dari hasil karakterisasi dengan FTIR terhadap sampel fotokatalis ZnO pada zeolit, diketahui bahwa keberadaan ZnO dalam fotokatalis hasil sintesis dibuktikan dengan terbentuknya puncak karakteristik yang tajam pada bilangan gelombang $470,63\text{ cm}^{-1}$ dan serapan pada bilangan gelombang $941,26\text{ cm}^{-1}$ [4-5]. Serapan kuat dan melebar yang terlihat pada bilangan gelombang $3425,58\text{ cm}^{-1}$ diidentifikasi sebagai vibrasi regangan O-H dari molekul H_2O yang terperangkap dalam kerangka zeolit karena memiliki sifat higroskopis [6]. Sedangkan serapan yang muncul pada bilangan gelombang $1627,92\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk O-H dari molekul H_2O . Serapan karakteristik untuk zeolit muncul pada bilangan

gelombang 1095,57 dan 794,67 cm^{-1} yang diidentifikasi merupakan vibrasi regangan T-O-T dan O-T-O, dimana T merupakan atom Si atau Al dari mineral zeolit [3].

Tabel 1. Data Spektra FTIR Fotokatalis ZnO pada Zeolit Hasil Sintesis

Bilangan gelombang (cm^{-1})		Interpretasi	Referensi
Pembanding	ZnO-zeolit Sintesis		
3413,77	3425,58	O-H regangan	Zuhriah, 2011
1635,52	1627,92	O-H tekuk	Zuhriah, 2011
1043,42	1095,57	Si-O-Si regangan	Zuhriah, 2011
951	941,26	Zn-O-Si	Ningsih, 2012
794,67	794,67	O-Si-O regangan	Zuhriah, 2011
430-495	470,63	Zn-O regangan	Purbo, 2012



Gambar 2. Spektra FTIR Fotokatalis ZnO pada zeolit

Karakterisasi Fotokatalis menggunakan *Surface Area Analyzer* (SAA)

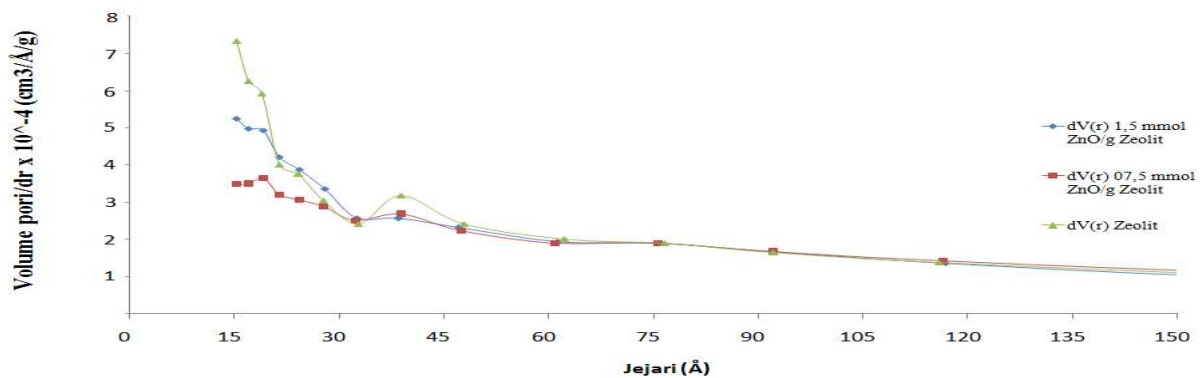
Data luas permukaan spesifik disajikan pada Tabel 2. Dari data tersebut ditunjukkan bahwa dengan semakin banyak ZnO yang terimpregnasi pada zeolit, akan menurunkan luas permukaan zeolit. Terdistribusinya ZnO pada zeolit secara tidak merata menyebabkan terjadinya penurunan luas permukaan zeolit. Hal ini terjadi karena ZnO menyebabkan tertutupnya sebagian permukaan zeolit.

Bertambahnya jejari pori zeolit setelah diimpregnasi ZnO menunjukkan bahwa ZnO telah terdispersi ke dalam pengemban zeolit. Terimpregnasinya ZnO pada zeolit, dapat menyebabkan terbentuknya pori baru serta perubahan terhadap distribusi ukuran pori pada sampel fotokatalis. Perbesaran volume pori pada material zeolit terjadi setelah ZnO

terimpregnasi pada zeolit. Namun dengan penambahan ZnO yang berlebih dapat menyebabkan terjadinya penumpukan logam pada saluran pori zeolit yang dapat mengakibatkan terjadinya penurunan volume pori zeolit pada sampel fotokatalis [7-8].

Tabel 2. Data Karakterisasi dengan SAA

Material Katalis	Surface Area (m ² /g)	Rerata Jejari pori (Å)	Volume Pori (cm ³ /Å /g)
Zeolit Aktivasi	113,689	18,669	0,054
ZnO pada Zeolit 0,75 mmol	51,144	30,805	0,058
ZnO pada Zeolit 1,5 mmol	46,285	31,016	0,055

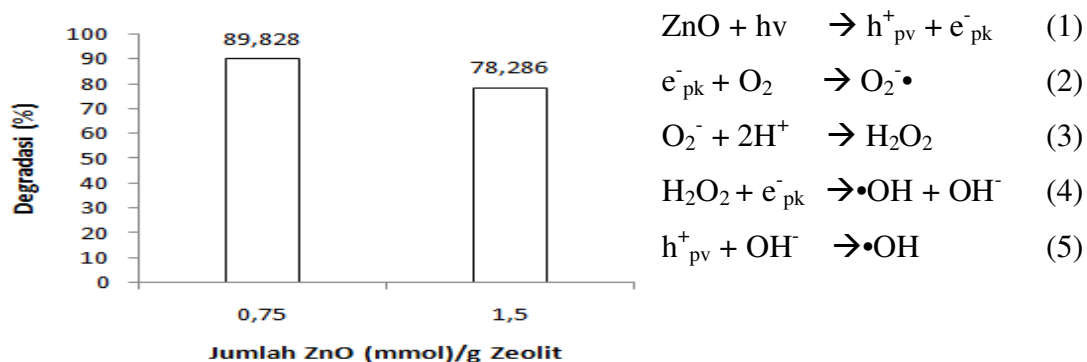


Gambar 3. Grafik Distribusi Pori Zeolit dan ZnO pada zeolit

Distribusi pori ditunjukkan pada Gambar 3. Distribusi ukuran pori pada zeolit dan ZnO pada zeolit dominan pada daerah mikropori.

Uji Fotokatalitik

Uji fotokatalitik menunjukkan bahwa fotokatalis mampu mendegradasi zat warna *methylene blue*. Hasil uji fotokatalitik disajikan pada Gambar 4. Reaksi pembentukan radikal yang terjadi disajikan pada reaksi 1 hingga 5 [7]:



Gambar 4. Grafik Pengaruh ZnO terimpregnasi terhadap Degradasi *Methylene Blue* (%)

Penurunan persen degradasi dengan penambahan fotokatalis 1,5 mmol ZnO/g zeolit terjadi akibat sintering (penggabungan partikel pada temperatur tinggi). Sintering menyebabkan terjadinya penurunan sisi aktif fotokatalis sehingga menurunkan efisiensi dan efektivitas penggunaan fotokatalis [3].

KESIMPULAN

Fotokatalis ZnO pada zeolit yang disintesis dengan metode impregnasi dari larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ memiliki energi celah sebesar 3,06 eV. Keberadaan ZnO pada zeolit ditunjukkan dengan puncak serapan pada bilangan gelombang 470 dan 941 cm^{-1} . Luas permukaan zeolit, ZnO pada zeolit sebanyak 0,75 dan 1,5 mmol masing-masing sebesar 133,689; 51,144; dan 46,289 m^2/g . Fotokatalis memiliki kemampuan mendegradasi zat warna *methylene blue*.

DAFTAR PUSTAKA

1. Palupi, E., 2006, *Degradasi Methylene Blue dengan Metode Fotokatalisis dan Fotoelektrokatalisis menggunakan Film TiO_2* , Skripsi, FMIPA Institut Pertanian Bogor, Bogor
2. Kruefu, V., Ninsoti, H., Watchakum, N., Inceesingvorn, B., Pookmanee, P., and Phanichphant, S., 2012, Photocatalytic Degradation of Phenol using Nb-Loaded ZnO Nanoparticles, *Engineering Journal*, 16, 3, pp 92-99
3. Zuhriah, S., 2011, *Degradasi Zat Warna Methyl Orange menggunakan Fotokatalis ZnO-Zeolit dengan Sinar UV*, Skripsi, FMIPA Universitas Brawijaya, Malang
4. Ningsih, T. S., 2012, *Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis Ni^{2+} -ZnO Berbasis Zeolit Alam*, Skripsi, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok
5. Purbo, S., 2012, *Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel-Nanofluida Undoped ZnO (Seng Oksida) dengan Metode Kopresipitasi serta Aplikasinya pada Heat Pipe*, Skripsi, FMIPA Universitas Indonesia, Depok
6. Anwar, D. I., 2011, *Sintesis Komposit $\text{Fe-TiO}_2\text{-SiO}_2$ sebagai Fotokatalis pada Degradasi Erionyl Yellow*, Tesis, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
7. Fanzuri, M., 2012, *Pengaruh pH Awal Methyl Orange pada Degradasi Methyl Orange dengan Fotokatalis ZnO-Zeolit*, Skripsi, FMIPA Universitas Brawijaya, Malang
8. Trisunaryanti, W., Purwono, S., dan Putranto, A., 2008, Catalytic Hydrocracking of Waste Lubricant Oil into Liquid Fuel Fraction using ZnO, Nb_2O_6 , Activated Natural Zeolite and Their Modification, *Indo. J. Chem*, 8, 3, pp 342-347